

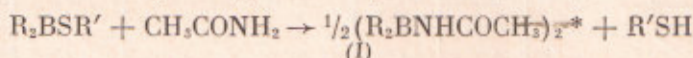
Член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ, В. А. ДОРОХОВ,  
В. С. БОГДАНОВ, И. П. ЯКОВЛЕВ, А. Д. НАУМОВ

### 1,4-КООРДИНАЦИОННОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОБОРАНОВ К АЦЕТАМИНОДИАЛКИЛБОРАНАМ

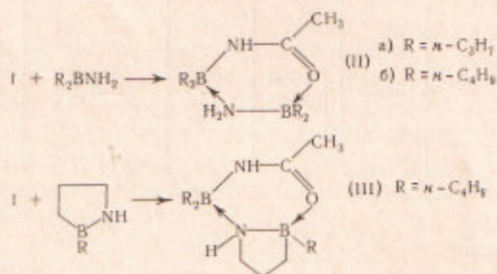
В предыдущей работе (1) было показано, что ацетоксидиалкилбораны образуют с некоторыми аминоборанами (аминодиалкилборанами или 2-алкил-1,2-азaborолидинами) шестичленные циклические комплексные соединения, в которых аминоборан координационно связан с атомами бора и кислорода (карбонильного) ацетоксидиалкилборана, т. е. как бы «координационно присоединен» к последнему в 1,4-положение. Аналогичное строение имеют комплексы 1-ацетил-2-алкил-1,2-азaborолидинов с 2-алкил-1,2-азaborолидинами, полученные ацилированием 2-алкил-1,2-азaborолидинов ангидридами кислот.

В развитие работ по этому новому типу комплексных борорганических соединений мы синтезировали 1,4-координационные соединения ацетаминодиалкилборанов с аминоборанами и исследовали их строение при помощи и.-к. спектров и спектров  $V^{11}$  я.м.р.

Для получения исходных ацетаминодиалкилборанов (I) была использована реакция алкилмеркаптодиалкилборанов с ацетамидом:

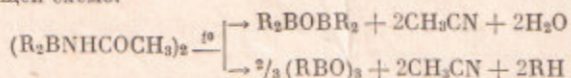


Ацетаминодиалкилбораны (I) легко присоединяют аминодиалкилбораны или 2-алкил-1,2-азaborолидины с образованием соответственно комплексных соединений II и III:



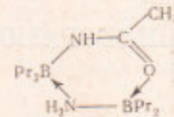
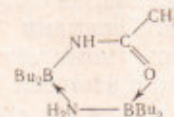
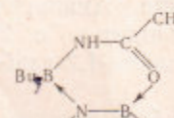
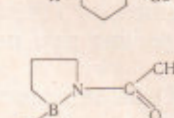
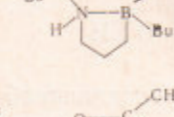
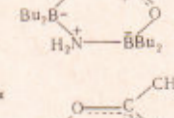
Синтезированные вещества представляют собой вязкие жидкости. На воздухе они легко гидролизуются и окисляются, однако термическая устойчивость их довольно велика, и в вакууме они перегоняются без разложения, в отличие от исходных ацетаминодиалкилборанов (I).

\* При перегонке соединений (I) в значительной степени происходит их разложение по следующей схеме:



Поэтому ацетаминодиалкилбораны (I) использовались в реакциях с аминоборанами без очистки. (Подробнее о свойствах соединений типа I будет сообщено позднее. Здесь следует только отметить, что в процессе перегонки ацетаминодиэтилборана, полученного по предложенному методу (2) из триэтилборана и ацетамида, мы наблюдали заметное разложение продукта реакции).

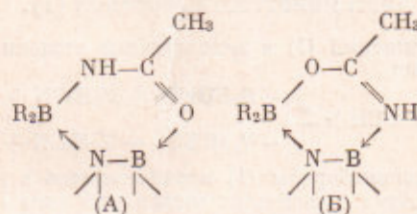
Таблица 1

Соединение	И.-к. спектры, см <sup>-1</sup>			Спектры В <sup>11</sup> я.м.р.		
	$\nu$ NH	$\nu$ C=O	$\delta$ NH	Хим. сдвиг (в м. д.) относит. Et <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub>	Раствори- тель	Концентрац. растворит., об. %, (т-ра, °C)
IIa 	3420 3345 3295	1625	1570 1540	+3,8 -4,1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30 (40)
IIb 	3415 3340 3295	1620	1547 1540	+3,2 -3,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20 (40)
III 	3410 3287	1615	1530	-0,9 -6,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20 (40)
IV* 	3298	1620	—	+0,3 -6,9	CH <sub>3</sub> CN	30 (20)
V* 	3340 3290	{ 1595 1485	1570	-3,4	CH <sub>3</sub> CN	20 (20)
VI* 	3285	{ 1590 1485	—	-6,5	CH <sub>3</sub> CN	20 (20)

\* См. (1).

В табл. 1 приведены некоторые данные и.-к. и В<sup>11</sup> я.м.р. спектров соединений II и III, а также некоторых ранее полученных 1,4-координационных соединений (1).

Для комплексных веществ II и III в принципе возможны две структуры (А и Б):



Наиболее существенным доказательством в пользу структуры А является наличие в спектрах II и III интенсивной полосы при 1530—

1540  $\text{см}^{-1}$ . Эта полоса, связанная с деформационными колебаниями NH, характерна для амидной группировки (так называемая полоса амид II). Поглощение в этой области не найдено в спектре ацетиминоэтилового эфира,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{CH}_2)=\text{NH}$ , и его хлоргидрата (<sup>3</sup>) и, следовательно, должно отсутствовать в случае структуры Б. В пользу структуры А свидетельствует и отсутствие водородных связей у соединений II и III, так как у структуры Б для их возникновения существовали бы благоприятные условия (<sup>4, 5</sup>).

Из сравнения частот  $\nu\text{NH}$ , приведенных в табл. 1, хорошо видно, что полоса 3410—3420  $\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям NH амидной группировки, полосы 3340—3345 и 3290—3295 соответствуют асимметричному и симметричному колебаниям  $\text{NH}_2$ -группы, а полоса 3285—3290  $\text{см}^{-1}$  — колебаниям NH-группы азаборролидинового кольца.

В спектрах  $\text{B}^{11}$  я.м.р. исследованные соединения дают сигналы в области сильных полей. Это прежде всего подтверждает наличие в них координационных связей, т. е. оба атома бора находятся в  $sp^3$ -гибризованном состоянии.

При комнатной температуре наблюдается один широкий сигнал для всех соединений (без растворителя). Например, для III ширина его на полувысоте равна 1380 гц. При повышении температуры вследствие изменения скорости квадрупольной релаксации ядер бора сигналы значительно сужаются, что приводит к разрешению сигналов от двух неэквивалентных ядер бора, входящих в молекулу (в отличие от соединений с симметричной структурой типа V, дающих только один сигнал). В растворах разрешение сигналов происходит при более низких температурах (см. табл. 1). Исследование температурной зависимости спектров  $\text{B}^{11}$  соединений II и III без растворителя показало, что при нагревании разделение сигналов наступает выше 100° и одновременно сигналы смещаются в область слабых полей (на 7 м. д. и 2 м. д. для II а, б и III соответственно), причем с разной скоростью. Последнее обстоятельство приводит к слиянию их снова в один широкий сигнал. При охлаждении происходит обратный процесс — смещение сигналов в сильные поля. Это указывает на существование равновесия между ацетиаминобораном и аминобораном и их комплексом. При этом процесс распада и образование комплексов происходит с достаточно большой скоростью, что приводит к усреднению химических сдвигов ядер бора для участвующих в равновесии веществ.

Интересно, что такое поведение комплексов существенно отличается от поведения самих аминоборанов (<sup>6, 7</sup>), когда в случае равновесия мономер — димер наблюдаются раздельно сигналы от ядер димера и мономера. Изменение температуры приводит не к усреднению их химических сдвигов, а лишь к относительному изменению интенсивности сигналов.

Наряду с отмеченным обратимым процессом, выше 120° (соединение III) и выше 140° (соединения II а, б) появляются новые сигналы (—52 м. д. и —37 м. д.), которые не исчезают после охлаждения образца до комнатной температуры и свидетельствуют о необратимом термическом распаде исследованных комплексов.

Особо следует остановиться на номенклатуре комплексных соединений II—VI. Для комплексных соединений аминоборанов с аминами предложено вместо дефиса указывать в скобках атомы, принимающие участие в координации (<sup>8</sup>). Например, комплексное соединение аминоборана с триметиламином называют триметиламин(N—B)аминоборан. Распространяя подобный прием на соединения с двойной координацией, следует в скобках называть также вторую пару координационно связанных атомов, ставя в обоих случаях на первое место атомы соединения, названного до скобок. Соединение II а должно быть при этом названо: аминодипропилборан(N—B, B—O)ацетиаминодипропилборан, соединение III — 2-бутил-1,2-азaborолидин(N—B, B—O)ацетиаминодибутилборан, а соединение IV — 2-бутил-1,2-азaborолидин(N—B, B—O)1-ацетил-2-бутил-1,2-азaborолидин.

Для соединений типа V необходимо в названии уточнить, что дело идет о координации в 1,4-, а не 1,2-положение и, таким образом, называть его 1,4-(аминодибутилборан) (N—B, B—O)ацетоксидибутилборан.

### Экспериментальная часть

Ацетаминодналкилбораны (I). Смесь 0,1—0,15 моля бутилмеркаптодиалкилборана и эквимолярное количество ацетамида нагревали 1—1,5 часа в вакууме (80 мм рт. ст.) на водяной бане (60—90°), отгоняя бутилмеркаптан (последний выделяли с выходом 70—80%). В остатке получали очень вязкое вещество, в спектрах  $V^{11}$  я. м. р., которого имеется сигнал с химическим сдвигом —2,2 м. д. по отношению к  $Et_2O \cdot BF_3$  (это указывает на ассоциацию вещества), а в и.к. спектрах наблюдаются полосы поглощения 1620 ( $\nu C=O$ ), 1535 ( $\delta NH$ ) и 3410  $cm^{-1}$  (в разбавленном  $CH_2Cl_2$ ,  $\nu NH$ ). Таким образом, остаток представляет собой ацетаминодиалкилборан (с примесью исходных веществ), который может быть использован далее в неочищенном виде.

Аминодибутилборан (N—B, B—O)ацетаминодибутилборан (IIб). К ацетаминодибутилборану, полученному из 29,0 г бутилмеркаптодибутилборана и 8 г ацетамида, добавили 19,0 г аминодибутилборана и нагревали смесь при 60—90° до полного смешения реагентов. При перегонке получили 33,6 г IIб, выход 76,5%, т. кип. 121—123° при 1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4618.

Найдено %: С 66,79; Н 13,07; В 6,77; N 8,76  
 $C_{13}H_{22}B_2N_2O$ . Вычислено %: С 66,71; Н 13,06; В 6,68; N 8,65

Мол. вес найден 309 (эбулиоскопия), вычислен 324,17.

Аминодипропилборан (N—B, B—O)ацетаминодипропилборан (IIа) получен аналогично, т. кип. 93—94° при 0,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4606.

Найдено %: С 62,27; Н 12,85; В 7,91  
 $C_{11}H_{21}B_2N_2O$ . Вычислено %: С 62,73; Н 12,78; В 8,07

Мол. вес найден 272, вычислен 268,1.

2-Бутил-1,2-азаборолидин (N—B, B—O)ацетаминодибутилборан (III) получен аналогично; выход 64%, т. кип. 111—112° при 0,4 мм;  $n_D^{20}$  1,4758.

Найдено %: С 65,70; Н 12,61; В 7,14; N 9,34  
 $C_{11}H_{23}B_2N_2O$ . Вычислено %: С 66,24; Н 12,43; В 7,02; N 9,09

Мол. вес найден 302, вычислен 308,1.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
2 IV 1970

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, в. 8.  
<sup>2</sup> L. H. Thorpe, R. E. Dessy, S. I. E. Green, Inorg. Chem., 4, 1649 (1965).  
<sup>3</sup> F. Korte, K. Trautner, Chem. Ber., 95, 295 (1962). <sup>4</sup> Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Н. В. Мостовой, ДАН, 166, 1114 (1966). <sup>5</sup> Н. В. Мостовой, В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 90. <sup>6</sup> H. Nöth, M. Vahrenkamp, Chem. Ber., 100, 3353 (1967). <sup>7</sup> В. А. Дорохов, О. Г. Болдырева, Б. М. Михайлов, ЖОХ, 40, в. 7 (1970). <sup>8</sup> Inorg. Chem., 7, 1945 (1968).